

Federal Republic of Germany

Examined Patent Application 1 241 330

Int. Cl.: C04b

German Cl.: 80b-6/04

Number: 1 241 330

Registration No.: N 23850 VI b/80 b

Filing Date: October 8, 1963

Disclosure Date: May 24, 1967

Process for Production of a Waterproof Binder

Applicant: Scientific Research Institute of Reinforced Concrete, Construction and Non-ore Materials, Moscow

Representative: L. Zellentin, patent attorney, Ludwigshafen/Rhein

Inventor: Pawel W. Lapschin, Moscow

Translated from German by:
Quest Technology, Inc.
1603 S. Highland Avenue
Arlington Heights, IL 60005
(708) 439-4312
File # QU5189

The invention concerns a process for production of a waterproof binder from gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cement and additives, like diatomite or other acid rocks of sedimentary or igneous origin or acid slags and ashes.

Calcium sulfate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) enjoys broad application in the modern construction industry as an effective and high-value building material.

The most valuable properties of the hemihydrate are a short setting time and rapid hardening so that high utilization of the process equipment is obtained during formation of construction elements, parts and structures made of plaster.

However, its known unsatisfactory water resistance stands in the way of broader use of calcium sulfate hemihydrate as binder in the building industry.

It is known that portland cement and diatomite as active acid additives that participate in the conversions can be added to calcium sulfate hemihydrate to improve water resistance of the plaster binder, in which these substances are mixed together in the dry state without raising the temperature.

This known process for production of a three-component binder by "cold mixing" of the components requires high equipment costs, which entails additional investment, for example, in plaster processing plants. Apart from the required gypsum processing unit, additional installations must be present for size reduction of the additives and especially for the mixing process. Production is thus hampered and the labor and energy costs increased.

This known process for production of a waterproof binder by "cold mixing" of the components is thus not economical and also leads to products that are still unsatisfactory in terms of water resistance.

The underlying objective of the invention is to offer a process in which a three-component binder can be produced that possesses sufficiently good water resistance essentially without additional equipment costs.

This task is solved by a process for production of a waterproof binder from gypsum, cement and acid additives, like diatomite or other acid rocks of sedimentary or volcanic origin or acid slags and acids according to the invention in that ground gypsum is dehydrated in a gypsum kettle, that 10 to 50 wt % cement is added to the product when or after the hemihydrate stage is reached and the obtained mixture agitated to a homogeneous state and calcined to a final temperature of 130 to 170°C and that the acid additives are added to the mixture at any time during the process in a ratio of 4 parts by weight gypsum to 1 part by weight of the acid additive or additives.

Puzzolana portland cement and slag cement can be used as cement.

Other acid rocks of sedimentary or igneous origin can also be used instead of or in addition to the diatomite, known as an acid hydraulic additive, and also slags and ashes left behind from burning of pulverized fuel.

The presence of the acid additive in the three-component binder protects the products made of gypsum and cement from the destructive effect of hydrosulfoaluminate compounds.

If the cement employed to produce the three-component binder already contains the required amount of acid additives, for example, diatomite, only the cement, but not additional diatomite are introduced to the gypsum kettle.

On the other hand, if a cement, for example, portland cement, that contains no diatomite or similar acid additive is used or if a cement containing inadequate amounts of this additive is used, the acid additives are introduced together with the gypsum (calcium sulfate dihydrate) to the gypsum kettle or added to it during the gypsum dehydration process. It is also advantageous to add an aqueous solution of a chloride of an alkali or alkaline earth metal or iron chloride to the gypsum in the gypsum kettle at a temperature of 80 to 105°C before introduction of the cement in an amount of 0.1 to 0.4 wt% dry chloride referred to the weight of the finished product.

This addition of aqueous chloride solution serves to reduce the temperature during dehydration of gypsum and to raise the moisture content of the reaction atmosphere. The increased moisture content of the reaction atmosphere in the gypsum kettle and the simultaneous reduction in dehydration temperature result in an increased yield of the active modification of α -calcium sulfate hemihydrate so that a significant improvement in strength of the waterproof three-component binder is ensured.

The consumption of cement in production of the three-component binder is between 10 and 50 wt% referred to the weight of the hemihydrate and depends on the type of cement, its quality and the intended purpose of the binder being produced.

The consumption of diatomite or other acid additive depends on its activity and on the content of aluminate compounds in the cement used to produce the three-component binder. These additives are present in amounts between 40 and 150 wt% referred to the weight of the cement, regardless of when the additive is introduced, for example, during preparation of the cement in the cement works or during production of the waterproof three-component binder in the gypsum kettle. At high content of aluminate compounds in the cement, larger amounts of diatomite or other acid additive are required, whereas at a lower content of aluminate compounds correspondingly lesser amounts are required in the cement.

In contrast to the known process, the proposed process is characterized by a significant reduction in equipment cost and also produces a product characterized by increased mechanical strength and better water resistance in contrast to a binder produced in the usual manner, namely by cold mixing of the components.

The increased strength of the three-component binder produced according to the proposed process finds its explanation, as is apparent from the following data, in the favorable effect of high temperature on the three-component mixture in the gypsum kettle.

The following experimental results will be used to demonstrate the favorable properties of the binder produced according to the invention and for comparison of these properties with a binder produced according to the known process. The same materials, namely portland cement, diatomite and gypsum, were used as starting materials in these experiments.

The proposed process employs gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as starting material, whereas the ordinary process with cold mixing of the components employs calcium sulfate hemihydrate, which was produced by calcining gypsum at a temperature of 140°C.

The amounts listed in Table 1 for the individual components were the same in the two processes being compared.

Table 1.

Components	Process according to the invention	According to the usual process
1. Gypsum Ground gypsum Calcined gypsum	80 parts by weight*	70 parts by weight
2. Diatomite	15 parts by weight	15 parts by weight
3. portland cement	15 parts by weight	15 parts by weight

*70 parts by weight hemihydrate is produced from 80 parts by weight gypsum after calcining.

The production of the three-component binder occurs in the proposed process in a gypsum kettle. Gypsum and diatomite are fed in individual batches into the bunker of a grinding machine or to a conveyor belt. The mixture is ground in a mill and then introduced to the gypsum kettle and burned there until the hemihydrate forms. Portland cement is added to the mixture in the kettle and the entirety is heated to a temperature of 140°C under

agitation. The binder so produced is withdrawn from the gypsum kettle, cooled and tested after 24 hours at normal density.

To determine the values of the binder produced according to the known process, gypsum ground in a mill is first calcined in the gypsum kettle until the hemihydrate is formed. This hemihydrate is removed from the kettle at a temperature of 140°C, cooled and can be fed after 24 hours to the mixing process (addition of cement and diatomite).

The calcined gypsum, the ground diatomite and portland cement are mixed for this purpose in a mechanical mixer at room temperature to a homogeneous state.

The results for the binders produced from the same starting materials according to the processes being compared are apparent from Table 2.

Table 2. Process for production of a three-component binder.

	In gypsum kettle at 140°C (according to the invention)	Mixing of the components at room temperature (according to the known process)
1. Grinding fineness of the binder Oversize on a sieve with 918 holes per square centimeter 4900 mesh per square centimeter Underflow in a sieve with 4900 mesh per cubic centimeter	8.7% 20.0% 71.2%	8.9% 20.2% 70.4%
2. Normal water consumption	50.0%	50.0%
3. Setting time Beginning End	8 to 9 minutes 16 to 18 minutes	4 minutes 9 minutes
4. Compressive strength, kg/cm ² After 1 hour 30 minutes After 10 days At constant weight (dry) After complete saturation with water	50 to 60 kg/cm ² 153 kg/cm ² 150 to 175 kg/cm ² 90 to 110 kg/cm ²	36 to 42 kg/cm ² 136 kg/cm ² 113 kg/cm ² 61 to 70 kg/cm ²

The following example shows the effect of addition of an aqueous chloride solution.

A three-component binder, which was produced in an ordinary industrial gypsum kettle from the same raw materials with the same amounts of components as in Table 1 in such a way that the gypsum was initially heated in the gypsum kettle to 100°C, whereupon

the saturated NaCl solution (0.1 wt% NaCl referred to the weight of the gypsum) was added to the mass and subsequent treatment then was performed as in the above example, exhibited a strength of 174 kg/cm² at constant weight during testing.

Claims

1. Process for production of a waterproof binder from gypsum, cement, and acid additives, like diatomite or other acid rocks of sedimentary or igneous origin or acid slags and ashes, characterized by the fact that ground gypsum is dehydrated in a gypsum kettle, that 10 to 50 wt% cement is added to the product at or after achievement of the hemihydrate stage and the produced mixture is mixed to a homogeneous state and calcined to a final temperature of 130 to 170°C and that the acid additives are added to the mixture at any time during the process in a ratio of 4 parts by weight gypsum to 1 part by weight of the acid additive or additives.

2. Process according to Claim 1, characterized by the fact that an aqueous solution of a chloride of an alkali or alkaline-earth metal or iron chloride is added in an amount of 0.1 to 0.4 wt% dry chloride referred to the weight of the finished product before introduction of the cement to the gypsum in the gypsum kettle at a temperature of 80 to 105°C.



AUSLEGESCHRIFT

SCIENTIFIC LIBRARY

1 241 330

NOV 8 1967

U. S. PATENT OFFICE

1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines wasserfesten Bindemittels aus Gipsstein ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Zement und Zusätzen wie Kieselgur oder anderer saurer Gesteine sedimentärer oder vulkanischer Herkunft oder saurer Schlacken und Aschen.

In der modernen Bauindustrie hat Calciumsulfat-Halhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) eine breite Anwendung als wirksamer und hochwertiger Baustoff gefunden.

Die wertvollsten Eigenschaften des Halhydrates sind eine kurze Abbindezeit und eine schnelle Erhärtung, wodurch eine hohe Ausnutzung der technologischen Ausstattung bei der Bildung von Bauelementen, Details und Konstruktionen aus Gips bedingt ist.

Einer breiteren Anwendung des Calciumsulfat-Halhydrates als Bindemittel in der Bauindustrie steht aber bekanntlich dessen ungenügende Wasserfestigkeit entgegen.

Um die Wasserfestigkeit des Gipsbindemittels zu verbessern, ist es bekannt, dem Calciumsulfat-Halhydrat Portlandzement und als an den Umsetzungen beteiligten, d. h. aktiven sauren Zusatz Kieselgur zuzufügen, indem diese Substanzen in trockenem Zustand und ohne Temperaturerhöhung miteinander vermischt werden.

Dieses bekannte Verfahren zur Herstellung eines Dreikomponenten-Bindemittels durch die »kalte Vermischung« der Bestandteile erfordert einen hohen apparativen Aufwand, der beispielsweise in Gips-Aufbereitungsbetrieben zusätzliche Investitionen erfordert. Es müssen nämlich neben der an sich erforderlichen Gips-Aufbereitungsanlage weitere Anlagen zur Zerkleinerung der Zusätze und insbesondere für den Mischvorgang vorhanden sein. Die Herstellung ist somit erschwert und der Aufwand an Arbeits- und Energie vergrößert.

Dieses bekannte Verfahren zur Herstellung eines wasserfesten Bindemittels durch »kaltes Vermischen« der Bestandteile ist somit unrationell und führt überdies zu Produkten, die in bezug auf die Wasserfestigkeit immer noch unbefriedigend sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, bei dem im wesentlichen ohne zusätzlichen apparativen Aufwand ein Dreikomponenten-Bindemittel hergestellt werden kann, das eine ausreichend gute Wasserfestigkeit besitzt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines wasserfesten Bindemittels aus Gipsstein, Zement und sauren Zusätzen wie Kieselgur oder anderer saurer Gesteine sedimentärer oder vul-

Int. Cl.:

C 04 b

Deutsche Kl.: 80 b - 6/04

B1

Nummer: 1 241 330
 Aktenzeichen: N 23850 VI b/80 b
Anmeldetag: 8. Oktober 1963
Auslegetag: 24. Mai 1967

Verfahren zur Herstellung eines wasserfesten Bindemittels

5 Anmelder:
 Nautschno-Issledowatelskij
 Institut Shelesobetonnych Isdelij,
 Stroitelnykh i Njerudnykh Materialow, Moskau

10 Vertreter:
 Dipl.-Chem. L. Zellentin, Patentanwalt,
 Ludwigshafen/Rhein, Rubensstr. 30

15 Als Erfinder benannt:
 Pawel W. Lapschin, Moskau

2 kanischer Herkunft oder saurer Schlacken und Aschen erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß gemahlener Gipsstein im Gipskocher dehydratisiert wird, daß bei oder nach Erreichen der Halhydratstufe dem Produkt 10 bis 50 Gewichtsprozent Zement zugefügt werden und das gewonnene Gemisch bis zu einem homogenen Zustand vermischt und bis zu einer Endtemperatur von 130 bis 170°C gekocht wird und daß dem Gemisch die sauren Zusätze zu einer beliebigen Zeit während des Prozesses im Verhältnis 4 Gewichtsteile Gips zu 1 Gewichtsteil des oder der sauren Zusätze zugefügt werden.

Als Zement können beispielsweise puzzolanische Portlandzemente und Schlackenzemente Anwendung finden.

35 An Stelle oder neben der als saurer hydraulischer Zusatz bekannten Kieselgur können auch andere saure Gesteine sedimentärer oder vulkanischer Herkunft, aber auch saure Schlacken und vom Abbrennen staubförmigen Brennstoffes zurückgebliebene Aschen verwendet werden.

Das Vorhandensein der sauren Zusätze im Dreikomponenten-Bindemittel schützt die Erzeugnisse aus Gips und Zement vor der zerstörenden Wirkung der Hydrosulfoaluminatverbindungen.

40 Wenn der zur Herstellung des Dreikomponenten-Bindemittels verwendete Zement bereits die erforderliche Menge an sauren Zusätzen, z. B. an Kieselgur, enthält, wird in den Gipskocher nur solcher Zement, nicht aber zusätzlich Kieselgur gegeben.

45 Wird dagegen ein Zement verwendet, z. B. Portlandzement, der keine Kieselgur od. dgl. saure Zusätze enthält, oder wird Zement verwendet, der nur

ungenügende Mengen dieser Zusätze enthält, so werden die sauren Zusätze zusammen mit dem Gipsstein (Calciumsulfat-Dihydrat) in den Gipskocher gegeben oder diesem während des Dehydrationsprozesses des Gipses zugesetzt. Ferner ist es vorteilhaft, vor dem Einbringen des Zementes dem Gips im Gipskocher bei einer Temperatur von 80 bis 105°C eine wäßrige Lösung eines Chlorids eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder aber Eisenchlorid in einer Menge von 0,1 bis 0,4 Gewichtsprozent trockenem 10 Chlorid bezogen auf das Gewicht des fertigen Produktes zuzusetzen.

Dieser Zusatz der wäßrigen Chloridlösung dient dazu, die Temperatur während der Dehydratation des Gipses zu senken und die Feuchtigkeit der Reaktionssphäre zu erhöhen. Die erhöhte Feuchtigkeit der Reaktionssphäre im Gipskocher und die gleichzeitige Senkung der Dehydratations temperatur bedingen eine erhöhte Ausbeute an der aktiven Modifikation des α -Calciumsulfat-Halbhydrates, wodurch wiederum eine beträchtliche Verbesserung der Festigkeit des wasserfesten Dreikomponenten-Bindemittels sichergestellt wird.

Der Verbrauch an Zement bei der Herstellung des Dreikomponenten-Bindemittels beträgt zwischen 10 und 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Halbhydrates, und hängt von der Art des Zementes, von seiner Qualität und vom Verwendungszweck des herzustellenden Bindemittels ab.

Der Verbrauch an Kieselgur oder an den anderen sauren Zusätzen hängt von ihrer Aktivität und vom Gehalt an Aluminatverbindungen im Zement ab, der zur Herstellung des Dreikomponenten-Bindemittels verwendet wird. Diese Zusätze liegen mengenmäßig zwischen 40 und 150 Gewichtsprozent, bezogen auf 35 das Gewicht des Zementes, unabhängig davon, wann der Zusatz gegeben wird, z. B. während der Zubereitung des Zementes im Zementwerk oder während

der Herstellung des wasserfesten Dreikomponenten-Bindemittels im Gipskocher. Bei hohem Gehalt an Aluminatverbindungen im Zement sind größere Mengen Kieselgur oder der anderen sauren Zusätze erforderlich, während bei geringerem Gehalt an Aluminatverbindungen im Zement dementsprechend geringere Mengen notwendig sind.

Das vorgeschlagene Verfahren zeichnet sich gegenüber dem bekannten Verfahren durch eine erhebliche Verringerung des apparativen Aufwandes aus und liefert darüber hinaus ein Produkt, das sich gegenüber einem auf herkömmliche Art und Weise, nämlich durch kaltes Vermischen der Bestandteile hergestellten Bindemittel durch erhöhte mechanische Festigkeit und bessere Wasserfestigkeit auszeichnet.

Die erhöhte Festigkeit des nach dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellten Dreikomponenten-Bindemittels findet seine Erklärung, wie aus untenstehenden Daten ersichtlich wird, in der günstigen Beeinflussung des Dreikomponenten-Gemisches durch die hohe Temperatur im Gipskocher.

Zum Nachweis der günstigen Eigenschaften des nach der Erfindung erzeugten Bindemittels und zum Vergleich dieser Eigenschaften mit einem Bindemittel, das nach dem bekannten Verfahren hergestellt wurde, sollen die folgenden Versuchsergebnisse dienen, für deren Ermittlung als Ausgangsstoffe an sich gleiche Materialien, nämlich Portlandzement, Kieselgur und Gips, dienten.

Das vorgeschlagene Verfahren verwendet als Ausgangsstoff Gipsstein ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), das herkömmliche Verfahren dagegen durch kaltes Vermischen der Bestandteile Calciumsulfat-Halbhydrat, das durch Brennen von Gipsstein bei einer Temperatur von 140°C gewonnen wurde.

Die in Tabelle 1 angeführten Mengen der einzelnen Bestandteile waren in beiden zum Vergleich stehenden Verfahren gleich.

Tabelle 1

Bestandteile	Nach dem erfundungsgemäßen Verfahren	Nach dem herkömmlichen Verfahren
1. Gips gemahlener Gipsstein	80 Gewichtsteile *)	—
Gipshalbhydrat	—	70 Gewichtsteile
2. Kieselgur	15 Gewichtsteile	15 Gewichtsteile
3. Portlandzement	15 Gewichtsteile	15 Gewichtsteile

*) Aus 80 Gewichtsteilen Gipsstein entstehen nach dem Brennen 70 Gewichtsteile Halbhydrat.

Die Herstellung des Dreikomponenten-Bindemittels erfolgt beim vorgeschlagenen Verfahren im Gipskocher. Gipsstein und Kieselgur werden in einzelnen Portionen in den Bunker einer Mahlmaschine oder auf ein Förderband gegeben. Das Gemisch wird in einer Mühle gemahlen und dann in den Gipskocher gegeben und dort so lange gebrannt, bis sich das 55 Halbhydrat bildet. Dem Gemisch wird im Kocher Portlandzement zugesetzt und das ganze wird unter Rühren auf eine Temperatur von 140°C erhitzt. Das so gewonnene Bindemittel wird dem Gipskocher entnommen, abgekühlt und nach 24 Stunden bei normaler Dichte geprüft.

Für die Ermittlung der Werte des Bindemittels, das nach dem bekannten Verfahren hergestellt ist,

wird in einer Mühle zerkleinerter Gipsstein zunächst im Gipskocher gebrannt, bis sich Halbhydrat gebildet hat. Dieses Halbhydrat wird bei einer Temperatur von 140°C dem Kocher entnommen, abgekühlt und kann nach 24 Stunden dem Mischvorgang (Zugabe von Zement und Kieselgur) zugeführt werden.

Der Halbhydrat-Gips, die gemahlene Kieselgur und der Portlandzement werden hierfür in einem mechanischen Mischer bei Zimmertemperatur bis zu einem homogenen Zustand vermischt.

Die Ergebnisse der nach den beiden zum Vergleich stehenden Verfahren aus den gleichen Ausgangsmaterialien hergestellten Bindemittel sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2
Verfahren zur Herstellung eines Drei-Komponenten-Bindemittels

	Im Gipskocher bei 140°C (nach der Erfindung)	Vermischen der Bestandteile bei Zimmertemperatur (nach bekanntem Verfahren)
1. Mahlfeinheit des Bindemittels:		
Rückstand auf einem Sieb mit 918 Löchern pro Quadratzentimeter	8,7%	8,9%
4900 Maschen pro Quadratzentimeter	20,0%	20,2%
Durchgang durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro Kubikzentimeter	71,2%	70,4%
2. Normalverbrauch an Wasser	50,0%	50,0%
3. Abbindezeit:		
Beginn	8 bis 9 Minuten	4 Minuten
Ende	16 bis 18 Minuten	9 Minuten
4. Druckfestigkeit, kg/cm ² :		
nach 1 Stunde, 30 Minuten	50 bis 60 kg/cm ²	36 bis 42 kg/cm ²
nach 10 Tagen	153 kg/cm ²	136 kg/cm ²
bei konstantem Gewicht (trocken)	150 bis 175 kg/cm ²	113 kg/cm ²
nach vollkommener Sättigung mit Wasser	90 bis 110 kg/cm ²	61 bis 70 kg/cm ²

Das folgende Beispiel zeigt den Einfluß des Zusatzes einer wäßrigen Chloridlösung.

Ein Dreikomponenten-Bindemittel, das in einem gewöhnlichen industriellen Gipskocher aus den gleichen Rohstoffen und bei gleicher Dosierung der Bestandteile wie in Tabelle 1 in der Weise gewonnen wurde, daß der Gipsstein im Gipskocher zunächst auf 100°C erwärmt wurde, wonach der kochenden Masse gesättigte Kochsalzlösung (0,1 Gewichtsprozent NaCl, bezogen auf das Gewicht des Gipses) zugesetzt wurde und dann die Weiterbehandlung wie im obigen Beispiel erfolgte, zeigte bei der Prüfung eine Festigkeit von 174 kg/cm² bei konstantem Gewicht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines wasserfesten Bindemittels aus Gipsstein, Zement und sauren Zusätzen, wie Kieselgur oder anderen sauren Ge-steinen sedimentärer oder vulkanischer Herkunft

oder sauren Schlacken und Aschen, dadurch gekennzeichnet, daß gemahlener Gipsstein im Gipskocher dehydratisiert wird, daß bei oder nach Erreichen der Halbhydratstufe dem Produkt 10 bis 50 Gewichtsprozent Zement zugefügt werden und das gewonnene Gemisch bis zu einem homogenen Zustand vermischt und bis zu einer Endtemperatur von 130 bis 170°C gekocht wird und daß dem Gemisch die sauren Zusätze zu einer beliebigen Zeit während des Prozesses im Verhältnis 4 Gewichtsteile Gips zu 1 Gewichtsteil des oder der sauren Zusätze zugefügt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Einbringen des Zementes dem Gips im Gipskocher bei einer Temperatur von 80 bis 105°C eine wäßrige Lösung eines Chlorids eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder aber Eisenchlorid in einer Menge von 0,1 bis 0,4 Gewichtsprozent trockenem Chlorid bezogen auf das Gewicht des fertigen Produktes zugesetzt wird.